



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

**PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA –
PIBIC**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA
DETECÇÃO DE METAIS**

Área do conhecimento: Química

Subárea do conhecimento: Química Inorgânica

Especialidade do conhecimento: Eletroquímica

Relatório Final

Período da bolsa: 08/2017 a 08/2018

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica

PIBIC/CNPq

Orientador: Prof^a. Dra. Eliana Midori Sussuchi

Autor: Jonatas de Oliveira Souza Silva



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

SUMÁRIO

1. Introdução	4
1.1. Modificantes	5
1.1.1. Óxido de grafeno reduzido	5
1.1.2. Compostos de coordenação e ligantes triazólicos	6
1.2. Técnicas eletroquímicas	8
1.3. Detecção de Cu^{2+} em cultivos orgânicos que utilizam Calda Bordalesa	10
2. Objetivos	11
3. Metodologia	11
3.1. Reagentes	11
3.2. Obtenção do rGO e do ligante 1,3-bis (4-butil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol	13
3.2.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)	13
3.2.2. Síntese do ligante 1,3-bis (4-butil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol	14
3.3. Preparo das soluções	15
3.3.1. Preparo do eletrólito suporte	15
3.3.2. Preparo da solução estoque de analito	16
3.3.3. Preparo das soluções estoque de interferentes	16
3.3.4. Preparo da amostra real	16
3.4. Obtenção dos eletrodos modificados	17
3.5. Procedimento eletroquímico	18
4. Resultados e discussões	19
4.1. Caracterização eletroquímica do eletrodo quimicamente modificado com o Ligante 1,3-bis (4-butil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol. (EPCM-L)	19
4.2. Utilização dos Eletrodos Modificados para detecção de íons Cu^{+2}	20



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

4.3. Estudo da seletividade do EPCM-L aos íons de cobre -----	22
4.4 Determinação da área efetiva do eletrodo-----	23
4.5 Otimização dos parâmetros de análise-----	26
4.5.1 Influência do meio-----	27
4.5.2 Influência do eletrólito-----	30
4.5.3 Influência do teor de modificante-----	32
4.5.4 Influência do tempo de pré-concentração-----	34
4.5.5 Influência do potencial de pré-concentração-----	36
4.5.6 Influência da velocidade de varredura -----	37
4.5.7 Comparativo -----	39
4.6 Teste de interferentes-----	41
4.7 Curva Analítica -----	47
4.8 Amostra real -----	49
5. Conclusões-----	50
6. Perspectivas -----	51
7. Referências bibliográficas-----	51
8. Outras atividades -----	54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

1. Introdução

As análises empregando os métodos eletroanalíticos apresentam vantagens quando comparadas a outras técnicas analíticas. De acordo com Skoog [1], os procedimentos eletroquímicos possibilitam a determinação da concentração de íons metálicos do mesmo elemento, porém de diferentes estados de oxidação e são métodos mais econômicos frente a outros procedimentos que fornecem apenas a concentração total.

Os benefícios oferecidos pela eletroanálise fizeram que esse ramo das análises químicas se desenvolvesse, buscando atender outros interesses como, a determinação e quantificação de metais pesados, pesticidas, dentre outras substâncias nocivas à saúde. No início da década de 1970, os químicos para acompanhar esse desenvolvimento, propuseram o emprego de espécies químicas como modificantes da superfície dos eletrodos convencionais de carbono, prata, ouro, platina, dentre outros, para que esses apresentassem uma maior seletividade e reatividade quando em contato com o analito desejado [2].

Como uma alternativa aos eletrodos que continham metais tóxicos, a exemplo do de mercúrio, os eletrodos de pasta de carbono foram produzidos a partir de grafite em pó e óleo mineral, atuando como aglutinante e promovendo a imiscibilidade do eletrodo na solução. Além de criar uma rota econômica e mais rápida para o desenvolvimento desses eletrodos quimicamente modificados, os eletrodos de pasta de carbono (EPC), apresentam facilidade na preparação, modificação e renovação de sua superfície, e, portanto, foram introduzidos na eletroquímica [3].

Nesse trabalho, foram utilizados como modificantes nos eletrodos de pasta de carbono, o óxido de grafeno reduzido e o ligante 1,3-bis (4-butil-1H-



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol, devido as suas propriedades condutoras com o objetivo de aumentar as interações com o analito.

1.1 Modificantes

1.1.1. Óxido de grafeno reduzido

O grafeno, uma estrutura alotrópica do carbono composta por átomos hibridizados em sp^2 , tem recebido muita atenção da comunidade científica nos últimos anos por conta das suas propriedades físicas e químicas, a exemplo, de sua grande área de superfície, excelentes condutividades térmicas e elétricas. Esse material é caracterizado como um semicondutor que apresenta um *band gap* igual a zero e, devido a suas propriedades, tem sido aplicado em diversas áreas no ramo da tecnologia, eletrônica, sensores biológicos e eletroquímicos.[4,5].

Foram desenvolvidos ao longo do tempo, inúmeros métodos de preparação do grafeno, como a esfoliação mecânica, a deposição química de vapor e a esfoliação química do grafite. O grafeno e seus derivados vêm sendo muito utilizado como modificante de sensores eletroquímicos, sendo destaque o emprego do óxido de grafeno reduzido (rGO), por ter uma das formas de preparo mais econômicas e que apresenta um maior rendimento de síntese. Por apresentar defeitos estruturais, devido a sua hibridização sp^3 e grupos funcionais indesejados em suas bordas, o óxido de grafeno (GO) é submetido ao processo de redução, como demonstrado na Figura 1, para restabelecer a rede π -conjugada e devolvendo a esse material sua condutividade elétrica o tornando um modificante promissor de sensores eletroquímicos [4-6].

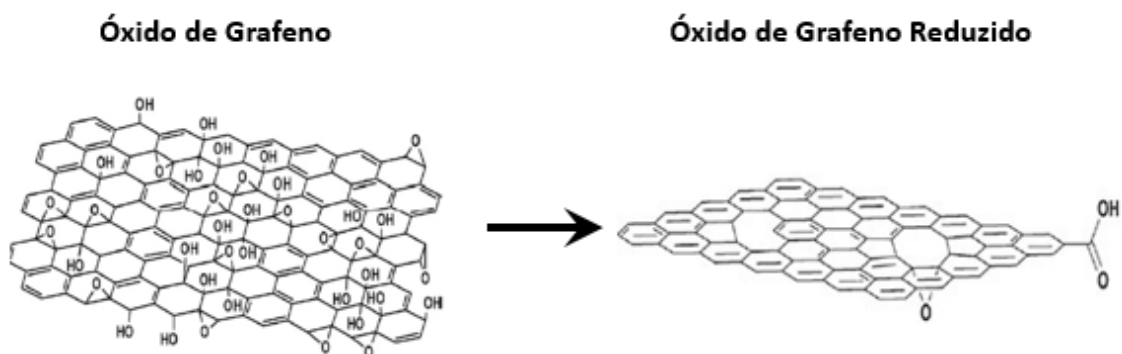


Figura 1: Esquema de redução do Óxido de Grafeno [7].

1.1.2. Compostos de coordenação e ligantes triazólicos

Os compostos de coordenação, como ilustrado na Figura 2, são formados a partir das reações ácido-base de Lewis, onde um metal de transição que apresenta os subníveis *d* ou *f* vazios ou semipreenchidos comporta-se como ácido e um ligante, que pode ser um íon ou molécula com no mínimo um par de elétrons livres e de existência independente, se comporta como base, numa ligação covalente coordenada. A quantidade de ligantes coordenados ao metal depende do seu número de oxidação e influenciará a geometria do composto de coordenação e no seu comportamento. Esses compostos são responsáveis por importantes atividades biológicas, como no transporte de gás oxigênio na corrente sanguínea através da hemoglobina [8].



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

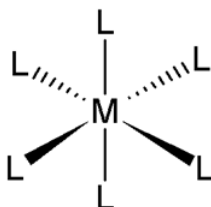


Figura 2: Representação genérica de um composto de coordenação octaédrico do tipo ML_6 .

Com o avanço dos estudos na área da química de coordenação, teorias foram desenvolvidas para explicar a tendência de alguns ligantes apresentarem preferência em se coordenar a determinados metais. Um dos conceitos mais utilizados atualmente refere-se ao trabalho realizado por Ralph G. Pearson, que classificou os ácidos e bases como duros e moles. Ele adotou o conceito de polarizabilidade, em que espécies químicas se coordenam melhor com outras espécies de mesmo grau de polarizabilidade [9].

Segundo Pearson, espécies duras são as que apresentam uma baixa polarização, raios atômicos pequenos e número de oxidação elevado e espécies moles, apresentam raios atômicos grandes, alta polarização e baixos números de oxidação. Ele ainda definiu que a melhor interação seria entre os ácidos e bases duros e ácidos e bases moles [9-10]

Os compostos triazólicos podem ser encontrados tanto na natureza quanto sintetizados e são caracterizados por serem compostos cíclicos de cinco membros e apresentarem em suas estruturas três átomos de nitrogênio, como representados na Figura 3, por onde a coordenação é realizada, o que viabiliza a sua utilização como modificante devido à disponibilidade de pares de elétrons livres para ligar-se a um metal ao qual tenha afinidade.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

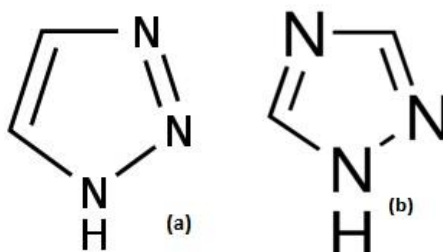


Figura 3: Representação estrutural dos compostos (a) 1,2,3-triazol e (b) 1,2,4-triazol, em suas formas protonadas

1.2. Técnicas eletroquímicas

A voltametria é uma técnica de eletroanálise na qual uma célula eletroquímica é composta por três eletrodos, o de referência, o de trabalho e um contra eletrodo que controlará a dimensão da corrente entre ele e o de trabalho, como a representada na Figura 4. Um potencial externo é aplicado ao eletrodo de trabalho com o objetivo de promover a polarização de sua superfície [11].

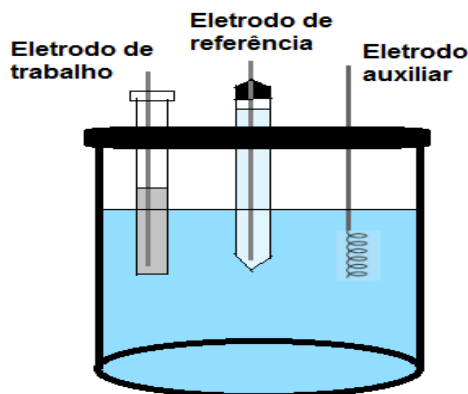


Figura 4: Representação de uma cela eletroquímica. Fonte: [12]

Nesse trabalho, a técnica utilizada foi a voltametria de pulso diferencial (VPD). Esse tipo de técnica eletroquímica gera um voltamograma através da sobreposição dos pulsos com amplitude fixa aplicados no eletrodo de trabalho, sobre uma rampa crescente de potencial (Fig. 5). A medida de corrente é realizada antes e após a aplicação do pulso e subtraída uma pela outra, o gráfico produzido, refere-se à diferença das correntes versus o potencial aplicado e a área do pico obtido é proporcional à concentração do analito. [13]

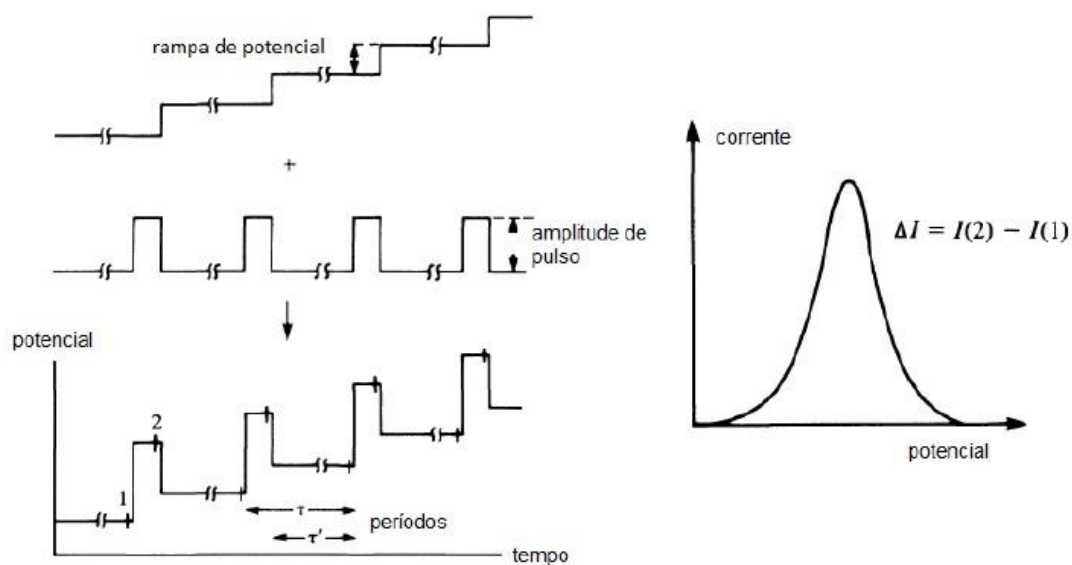


Figura 5: Representação da geração dos sinais de excitação quando utilizada a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial. Fonte: [13].



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

1.3. Detecção de Cu^{2+} em cultivos orgânicos que utilizam Calda Bordalesa

A calda bordalesa é um preparado que tem como origem a cidade de Bordeaux na França no ano de 1882. Foi desenvolvida por agricultores, com o objetivo de combater uma doença que atacava as videiras. Devido à sua baixa toxicidade e por ser constituída basicamente de sulfato de cobre e cal virgem, é utilizada ainda hoje como defensivo agrícola para cultivos orgânicos em hortas e pomares, sendo eficaz no combate das pragas e insetos mais comuns como pinta preta e pulgões. [14]

Localizado no interior de Sergipe no município de Lagarto e a 69 km de Aracajú, está localizado o Perímetro Irrigado Piauí onde alguns produtores locais, realizam o cultivo de hortaliças utilizando a Calda Bordalesa como defensivo. A ANVISA delimita um limite máximo para íons de cobre em hortaliças de 10 mg/kg, como o insumo é pulverizado sobre as hortaliças pode haver um grande acúmulo de Cu^{2+} na matéria.[15-17]

A literatura relata quantização de íons metálicos em hortaliças por técnicas como, Espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS) e Espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (FGAAS). O uso de técnicas eletroanalíticas vem como uma alternativa mais simples e barata para determinação e quantificação de tais espécies. [18]



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

2. Objetivos

- Obter eletrodos modificados de pasta de carbono (EMPCs) com o ligante 1,3-bis (4-butil-1H-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol.
- Aplicar esses eletrodos modificados como sensores eletroquímicos para detecção de metais em solução.
- Otimizar o sistema de detecção para aplicações em amostras reais, incluindo hortaliças orgânicas cultivadas com o uso de calda bordalesa.

3. Metodologia

Segue nessa sessão, a apresentação detalhada dos materiais e métodos utilizados na síntese dos modificantes e no desenvolvimento dos métodos eletroquímicos.

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho encontram-se listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes utilizados durante os procedimentos experimentais

Reagente	Fórmula Molecular	Fabricante e pureza
Grafite em pó	C	Sigma
		Aldrich
		99,9%



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Permanganato de potássio	KMnO_4	Sigma-Aldrich 97,0%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	CRQ 98,1%
L- Ácido Ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Sigma-Aldrich 99.0%
Fosfato de sódio monobásico monohidratado	NaH_2PO_4	Synth 98,0-102,0%
Fosfato de sódio bibásico anidro	Na_2HPO_4	Synth 99,0%
Hidróxido de sódio	NaOH	IMPEX 99,0%
Nitrato de cobre trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Synth 98%
Acetonitrila	CH_3CN	Sigma-Aldrich 99.8%
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	J. T. Baker 100%
Ácido acético	CH_3COOH	Vetec 99,7%
Acetato de sódio	$\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Reagen 99%
Ácido bórico	H_3BO_3	Reagen 99,9%
Ácido ortofosfórico	H_3PO_4	Synth 85,0%
Acetato de chumbo (II)trihidratado	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Vetec –



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Cloreto de ferro(II)tetrahidratado	$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Vetec 99,5%
Acetato de manganês(II)tetrahidratado	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Vetec 99%
Cloreto de cádmio	CdCl_2	Sigma-Aldrich 99%
Acetato de Zinco(II) Dihidratado	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich 98%

3.2. Obtenção do rGO e do ligante 1,3-bis (4-butil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol

3.2.1. Síntese do óxido de grafeno reduzido (rGO)

A síntese do óxido de grafeno (GO), e a sua posterior redução, foram realizadas utilizando-se de uma variação do método proposto por Hummers [19-21].

A obtenção do óxido de grafeno reduzido teve como sua primeira etapa a oxidação do grafite. Foram adicionados a um béquer de 500 mL, 5,0 g de grafite em pó e 15,0 g de permanganato de potássio. O béquer contendo a mistura, foi introduzido em um banho de gelo e mantido sob agitação constante durante o período de 1 h, onde por intermédio de uma bureta de 100 mL, foi adicionadas gota a gota 100 mL de ácido sulfúrico (98%) a mistura.

Após esse tempo, a mistura tornou-se uma solução espessa de coloração escura e foi retirada do banho de gelo, para que em seguida fosse



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

adicionado 400 mL de água Milli-Q ainda sob agitação vigorosa, com o objetivo de evitar a produção de efervescência.

Posteriormente, a solução foi levada a um banho de glicerina mantido sob temperatura constante de 90 °C, onde permaneceu em agitação por 1 h para a obtenção de uma suspensão de líquido de cor amarelo escuro, a qual foi submetida à centrifugação e lavada 3 vezes para a remoção dos resíduos ácidos.

O precipitado obtido foi utilizado na última etapa da síntese, na qual o óxido de grafeno formado foi reduzido. Em um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionadas 1,0 g do óxido de grafeno e 10,0 g de ácido ascórbico em 50 mL de água Milli-Q e mantida sob agitação a temperatura ambiente por um período de 48 h. A solução formada centrifugada e o seu precipitado colhido e armazenado em geladeira para posteriores caracterizações.

3.2.2. Síntese do ligante 1,3-bis (4-butil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol

A síntese e a caracterização do ligante 1,3-bis (4-butil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol, foram realizadas em parceria com o grupo de Pesquisa do Prof. Dr. Maurício Moraes Victor da Universidade Federal da Bahia.

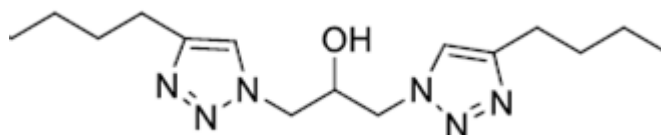


Figura 6: Representação da estrutura do ligante 1,3-bis (4-butil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

3.3. Preparo das soluções

Nessa sessão serão enunciados os métodos de preparo do eletrólito suporte e das soluções estoque utilizadas no trabalho.

3.3.1. Preparo do eletrólito suporte

Para o preparo do tampão fosfato (pH= 6,0), utilizou-se um balão volumétrico de 100 mL, nele foram adicionadas 2,76 g de fosfato de sódio bibásico, 4,50 g de fosfato de sódio monobásico que foram dissolvidas em 100 mL de água Milli-Q. O pH foi ajustado à 6,0 utilizando uma solução de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹. A solução foi corretamente armazenada para posterior utilização.

Para o preparo da solução tampão acetato, primeiramente foi preparada uma solução de 1,00 mol L⁻¹ de ácido acético (CH₃COOH). Posteriormente em um béquer de 50 mL foram dissolvidos 2,41 g de acetato de sódio Na(CH₃COO). A solução salina foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, adicionando 10 mL da solução CH₃COOH 1 mol L⁻¹ e por fim os balões foram completos com água Milli-Q. O pH foi ajustado à 5,0 utilizando uma solução de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹. A solução foi corretamente armazenada para posterior utilização.

Para o preparo do tampão BR (Britton-Robinson), foi realizada a dissolução de 8,70 mL de ácido acético (CH₃COOH), 10,10 mL de ácido ortofosfórico (H₃PO₄), 9,27 g de ácido bórico (H₃BO₃) em 50,00 mL de água Milli-Q. O pH foi ajustado à 5,0 utilizando uma solução de hidróxido de sódio 2 mol L⁻¹. A solução foi corretamente armazenada para posterior utilização.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

3.3.2. Preparo da solução estoque de analito

Para o preparo da solução de nitrato de cobre $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, utilizou-se um balão volumétrico de 25 mL e nele foram adicionadas 0,0604 g de nitrato de cobre trihidratado em 25 mL de água Milli-Q. A solução foi corretamente armazenada para utilização posterior.

3.3.3. Preparo das soluções estoque de interferentes

Foram preparadas soluções estoque $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} a partir da diluição em um volume de água Milli-Q de uma determinada massa dos seguintes sais: acetato de chumbo (II), cloreto de cádmio, cloreto de ferro (II), cloreto de zinco e acetato de manganês (II).

3.3.4. Preparo da amostra real

Para o preparo da amostra real, 60,00 g de folhas de Couve foram processadas utilizando um volume de 70 mL de água Milli-Q, o processado obtido foi centrifugado durante 30 minutos com velocidade de 4000 rpm, a solução obtida foi armazenada em geladeira.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

3.4. Obtenção dos eletrodos modificados

Todos os eletrodos foram preparados seguindo a proporção de 7:3 m/m (Sólido:Líquido). As massas equivalentes a essa proporção dos reagentes foram levadas a um almofariz de ágata para serem homogeneizadas com o auxílio de um pistilo, durante 20 minutos. A pasta obtida foi empacotada em um tubo de polietileno e o contato elétrico foi estabelecido por meio de um fio de cobre. A renovação de superfície foi realizada após cada uma das análises, de forma mecânica, com o intuito de remover possíveis substâncias depositadas na superfície do eletrodo que poderiam interferir nos voltamogramas.

Uma técnica de modificação alternativa também foi aplicada no decorrer do trabalho. Esse método consiste no preparo de uma solução com o ligante utilizando acetonitrila como solvente e adicionando a ela o grafite em pó. A acetonitrila é volátil e a mistura foi mantida sob sonicação para que houvesse uma melhor uniformização. Após a evaporação, as partículas do grafite encontram-se recobertas pelo modificante, sugerindo uma melhor distribuição do último [2].

Ao longo do desenvolvimento do procedimento experimental foram obtidos eletrodos de diferentes composições, como demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2: Nome, composição e respectiva sigla utilizada para cada eletrodo.

Nome	Sigla	Composição
Eletrodo de Pasta de Carbono	EPC	70,0 mg de grafite em pó e 30,0 mg de óleo mineral.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com 5% de Ligante 1,3-bis (4-butil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol.	EPCM-L	65,0 mg de grafite em pó, 5,0 mg de ligante e 30,0 mg de óleo mineral.
Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com 20% de Óxido de Grafeno Reduzido.	EPCM-rGO	50,0 mg de grafite em pó, 20,0 mg de rGO e 30,0 mg de óleo mineral
Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com 20% de Óxido de Grafeno Reduzido e 5% de Ligante 1,3-bis (4-butil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol.	EPC-RL e EPC-RL3	Composto por: 45,0 mg de grafite em pó, 20,0 mg de rGO, 5,0 mg de ligante e 30,0 mg de óleo mineral.
Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com 20% de Óxido de Grafeno Reduzido e 10% de Ligante 1,3-bis (4-butil-1 <i>H</i> -1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol.	EPC-RL2	Composto por: 40,0 mg de grafite em pó, 20,0 mg de rGO, 10,0 mg de ligante e 30,0 mg de óleo mineral.

3.5. Procedimento eletroquímico

Os procedimentos foram realizados em um Potenciostato/Galvanostato modelo PGSTAT 100N/Autolab sob suporte do software NOVA 2.1 e um uma



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

célula eletroquímica com capacidade para 15,00 mL, como a representada na Figura 4.

Antes das otimizações, em uma célula eletroquímica foram adicionados 10 mL do eletrólito suporte no qual foi aplicado um potencial de $-0,5$ V, sob agitação constante por 5 minutos. Após esse período, realizou-se a transferência do eletrodo de trabalho para outra célula eletroquímica, no qual foi adquirido o voltamograma de pulso diferencial em velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e em uma faixa de potencial que se estendia de $-0,6$ a $0,4$ V. Em seguida, um volume apropriado da solução estoque de cobre foi adicionado a célula eletroquímica e repetiu-se o procedimento anterior, o pico obtido no novo voltamograma indicou a oxidação, sugerindo a existência de um processo redox do analito. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

4. Resultados e discussões

Nessa sessão, serão mostrados e discutidos os resultados obtidos até a presente etapa do desenvolvimento do projeto.

4.1. Caracterização eletroquímica do eletrodo quimicamente modificado com o Ligante 1,3-bis (4-butil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol. (EPCM-L)

A investigação do comportamento do EPCM-L em tampão fosfato (pH=6,0) foi realizado a partir da técnica de voltametria cíclica, que permite a exploração da superfície do eletrodo e a visualização de possíveis processos redox ocorridos devido a modificação. Os voltamogramas obtidos em diferentes



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

velocidades de varredura mostraram que o ligante não apresenta picos redox nesta faixa de potencial, como representado na Figura 7.

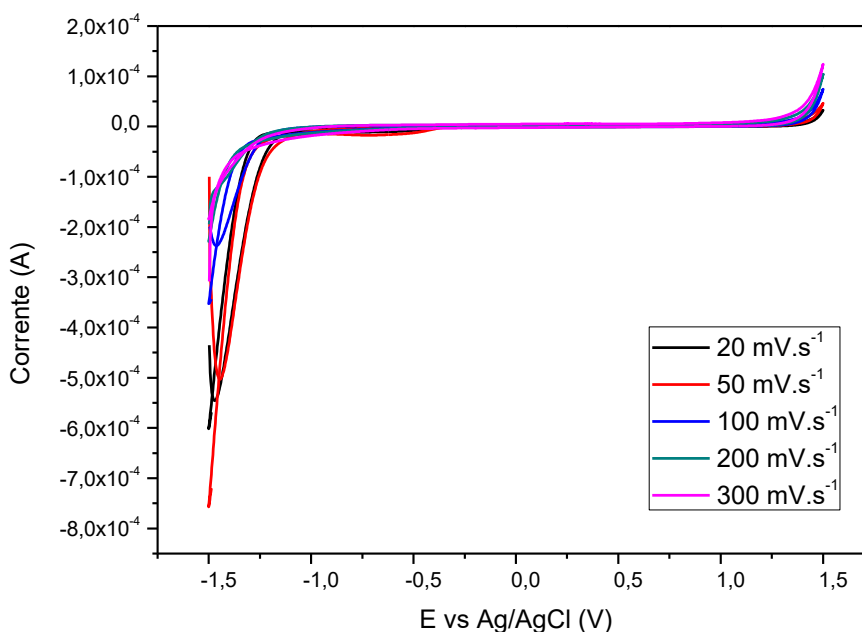


Figura 7: Voltamogramas cíclicos do EPCM-L em tampão fosfato (pH=6,0). Em diferentes velocidades de varredura, 20 mV.s^{-1} , 50 mV.s^{-1} , 100 mV.s^{-1} , 200 mV.s^{-1} e 300 mV.s^{-1} .

4.2. Utilização dos Eletrodos Modificados para detecção de íons Cu^{+2}

Aplicando a técnica de voltametria de pulso diferencial anódica, o comportamento eletroquímico dos eletrodos quimicamente modificados (EPCMs) foram investigados em tampão fosfato (pH = 6,0) contendo $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de íons de Cu^{+2} , como ilustrado na Figura 8.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

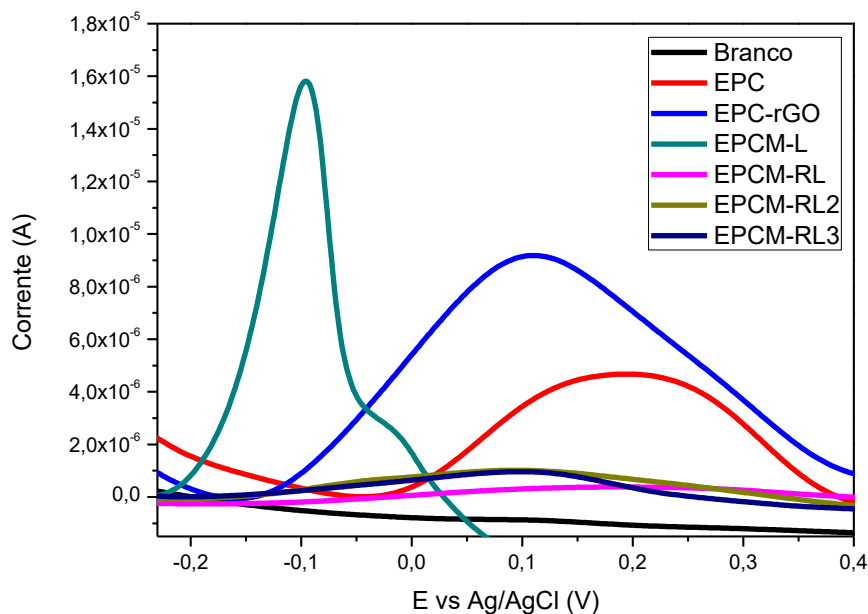


Figura 8: Voltamogramas de pulso diferencial na detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{+2} empregando os diferentes EPCMs. Condições: $-0,5 \text{ V}$, pré-concentração por 300 s em tampão fosfato ($\text{pH} = 6,0$) e $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.

Os resultados obtidos revelaram a existência do processo de oxidação do Cu^0 para Cu^{+2} , observado nos voltamogramas de pulso diferencial anódico, pelos picos característicos dos íons de Cu^{+2} nessa faixa de potencial, sendo concordante com os dados reportados na literatura e descartando a hipótese de contaminantes na solução [12]. A análise dos voltamogramas revelou um aumento na corrente de pico anódico entre o EPC e o EPCM-L, sugerindo uma interação entre o modificante e a pasta de carbono.

Com o objetivo de melhorar a interação e condutividade do eletrodo, o óxido de grafeno reduzido foi incorporado à pasta de carbono devido a sua excelente propriedade elétrica [4-7]. Um estudo comparativo entre o EPCM-rGO e EPCM-RL foi realizado, porém, a avaliação dos resultados não mostrou



**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**

melhora no desempenho do eletrodo. Na tentativa de melhorar a detecção eletroquímica, um novo eletrodo foi preparado com o dobro da quantidade do ligante (EPCM-RL2) com o intuito de aumentar a disponibilidade dos ligantes em sua superfície e por intermédio da interação metal-ligante, melhorar a condutividade elétrica. Todavia, os resultados foram contra o esperado dado a uma redução na condutividade do eletrodo.

Ao ser realizada uma nova revisão na literatura, outra técnica de modificação de eletrodos de pasta de carbono foi empregada para o preparo do EPCM-RL3. [2]. Mas, o voltamograma de pulso diferencial anódico para o novo EPCM gerou a reprodutibilidade do resultado obtido com o EPCM-RL. Portanto, o EPCM-L foi escolhido para dar continuidade à proposta do trabalho.

4.3. Estudo da seletividade do EPCM-L aos íons de cobre

Para tal estudo, foram obtidos voltamogramas de pulso diferencial anódico variando-se a alíquota da solução estoque de íons Cu^{+2} , com o intuito de obter-se variação na corrente e confirmar se o pico anódico observado é referente a oxidação do analito. A Figura 9 mostra o resultado obtido e sugere o aumento da corrente de oxidação proporcional a concentração do analito.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

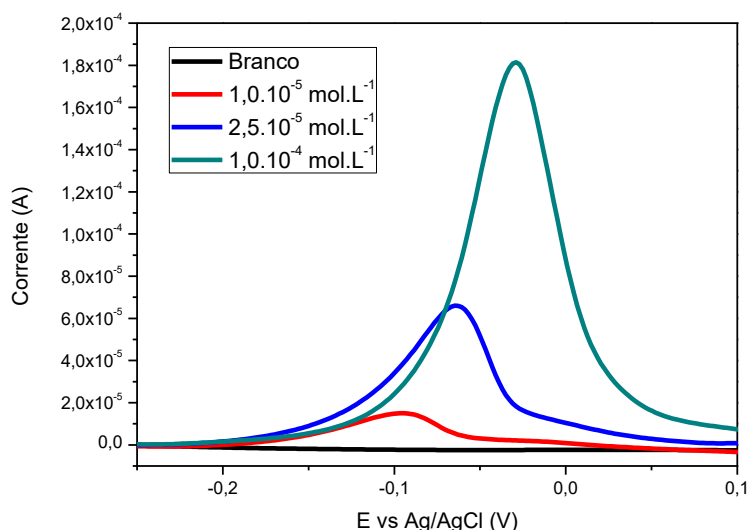


Figura 9: Voltamogramas de pulso diferencial da variação do teor de Cu^{+2} empregando o EPCM-L. Condições: $-0,5\text{ V}$ para pré-concentração por 300 s em tampão fosfato pH 6,0 e $v = 10\text{ mV.s}^{-1}$.

4.4. Determinação da área efetiva do eletrodo

A área efetiva de trabalho do eletrodo, devido a alguns fatores, pode se diferenciar da área geométrica. Tais fatores podem contribuir ou não, para a melhora do desempenho do sensor frente o analito, como exemplo, a presença de bolhas de ar na superfície que diminui a superfície ao qual o analito tem acesso, ou a presença de rugosidade na superfície que aumenta a área. [12]

O cálculo da área efetiva, pode ser realizado a partir da equação de Randles-Sevèik (Equação 1), através da correlação linear entre a raiz quadrada



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

da velocidade de varredura ($\nu^{1/2}$) e as respectivas correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}), mantendo constante a concentração da espécie eletroativa (Figura 10). Esse comportamento é presente em processos eletroquímicos reversíveis, em que há o controle difusional. [22-23]

$$I_{pa} = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C \nu^{1/2} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

I_{pa} = corrente de pico anódico (A)

n = número de elétrons envolvidos na reação

A = área efetiva do eletrodo (cm^2)

D = coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

C = concentração da espécie eletroativa (mol.cm^{-3})

ν = velocidade de varredura (V.s^{-1})



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

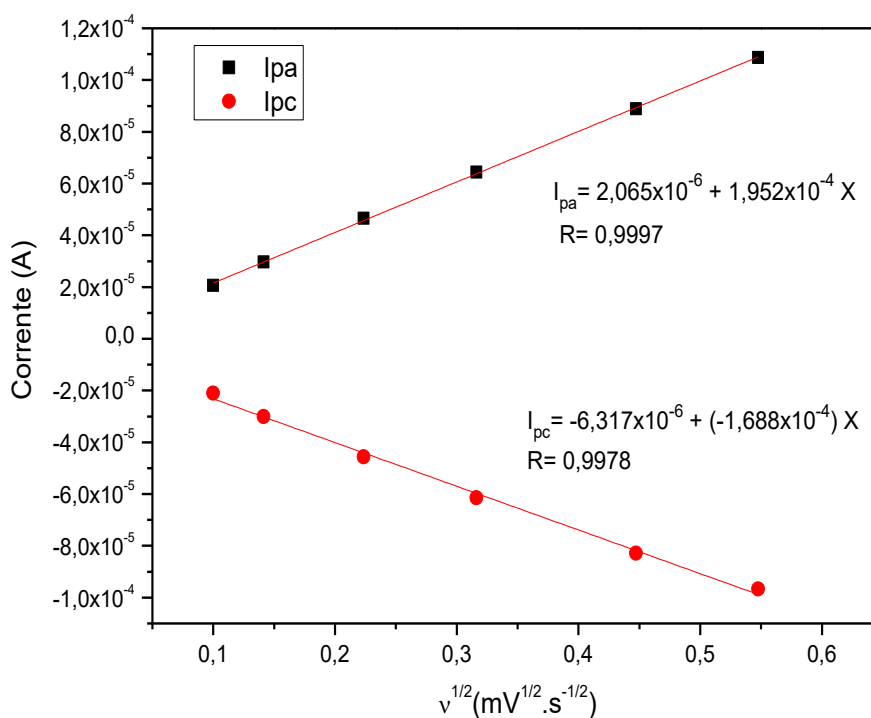


Figura 10. Relação entre as correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) em função da variação de velocidade de varredura ($v^{1/2}$) obtido por voltamogramas cíclicos de $K_3Fe(CN)_6$ (1 mmol L^{-1}) em 1 mol L^{-1} de KCl, utilizando EPCM-L.

A partir dos voltamogramas cíclicos obtidos (Figura 11) variando-se a velocidade de varredura ($10 \text{ a } 300 \text{ mV.s}^{-1}$) em uma solução de hexacianoferrato de potássio, pôde-se calcular a área efetiva do EPCM-L. O hexacianoferrato de potássio apresenta o coeficiente de difusão bem estabelecido na literatura ($7,60 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$), em KCl (1 mol.L^{-1}) [22]. Como há a participação de um elétron na reação, obteve-se um valor médio de área efetiva igual a $0,2734 \text{ cm}^2$, a qual foi superior à área geométrica de $0,12 \text{ cm}^2$, sendo esse aspecto positivo para o trabalho eletroquímico, pois a maior área



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

efetiva acarreta numa melhor interação com o analito e contribui para o aumento na intensidade dos sinais.

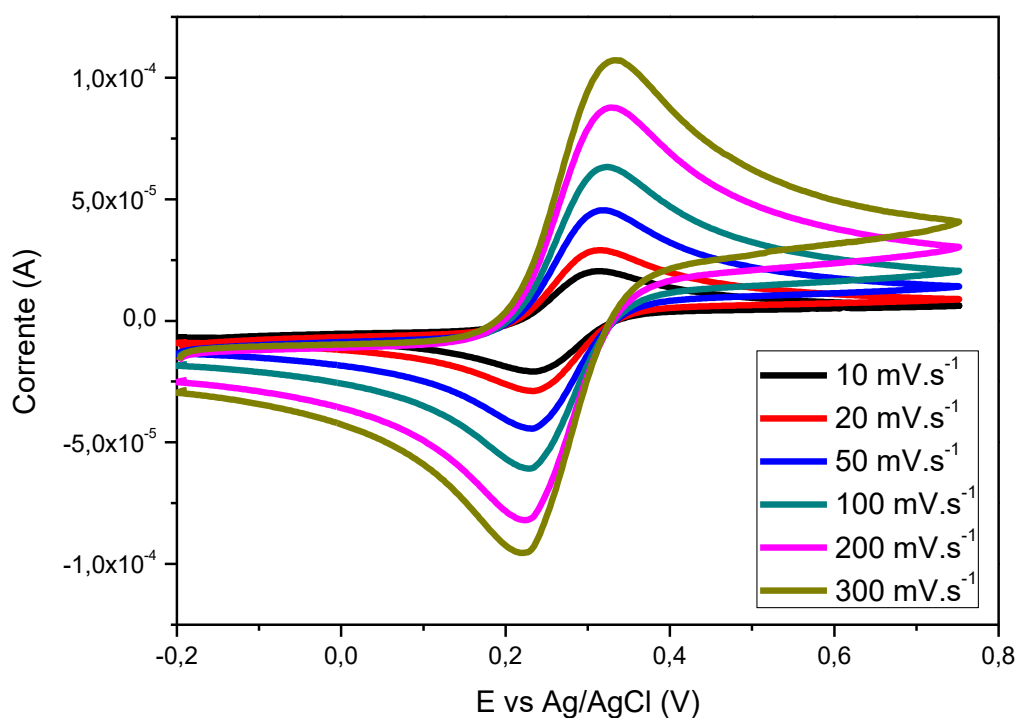


Figura 11. Voltamogramas cíclicos de solução $K_3Fe(CN)_6$ (1 mmol L^{-1}) em 1 mol L^{-1} KCl, obtidos usando EPCM-L. Variando a velocidade de varredura entre, 10, 20, 50, 100, 200 e 300 mV s^{-1} .

4.5. Otimização dos parâmetros de análise

Com o objetivo de melhorar a seletividade, intensidade e definição dos sinais analíticos obtidos, faz-se necessária a otimização dos parâmetros de



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

análise, buscando adequar os mesmos e levá-los a obtenção de melhores resultados para aplicação em amostras reais.

4.5.1. Influência do meio

A influência do meio, foi o primeiro parâmetro a ser otimizado. Na Figura 12, é possível observar que para valores de pH mais ácidos, a variação da corrente é positiva quando os valores de pH são alterados até se chegar ao pH levemente ácido, tendo a sua melhor intensidade em pH= 5,0 e voltando a cair a partir de pH= 6,0.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

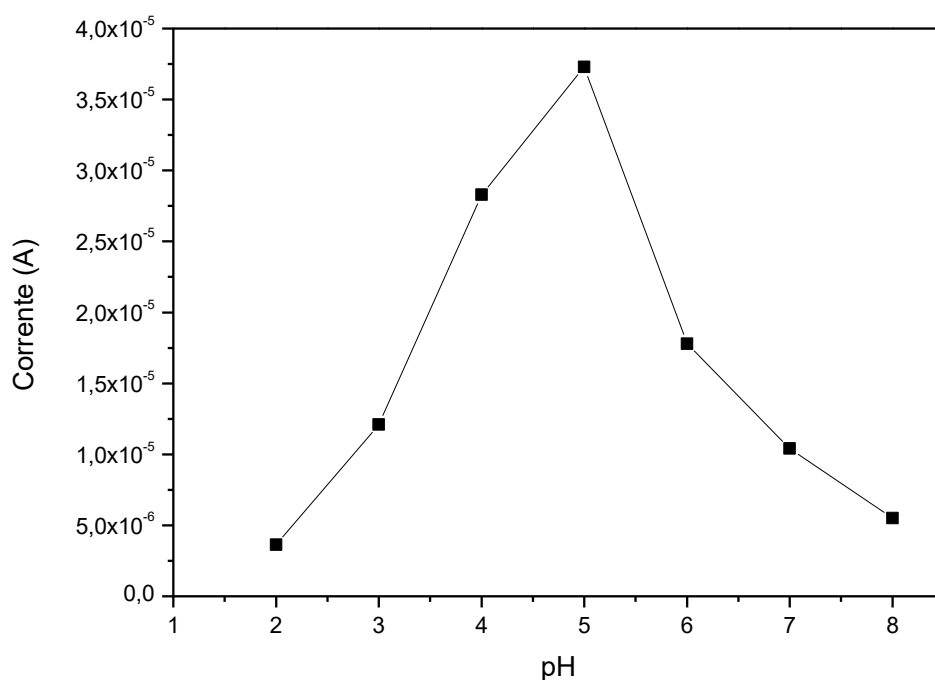


Figura 12. Variação da corrente de pico anódico em função do meio: Tampão BR, para detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, usando EPCM-L. Condições: $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, potencial de pré-concentração $-0,5 \text{ V}$ durante 300 s .

A baixa intensidade dos picos anódicos em meios mais ácidos (Figura 13) pode ser explicada pela diminuição da força de complexação dos átomos de nitrogênio, devido a maior presença de íons H^+ [19]. Já em meio alcalino, a redução deve-se a presença de íons hidroxila que formam Cu(OH)_2 e diminuem a presença do íon Cu^{2+} em solução. [20]



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

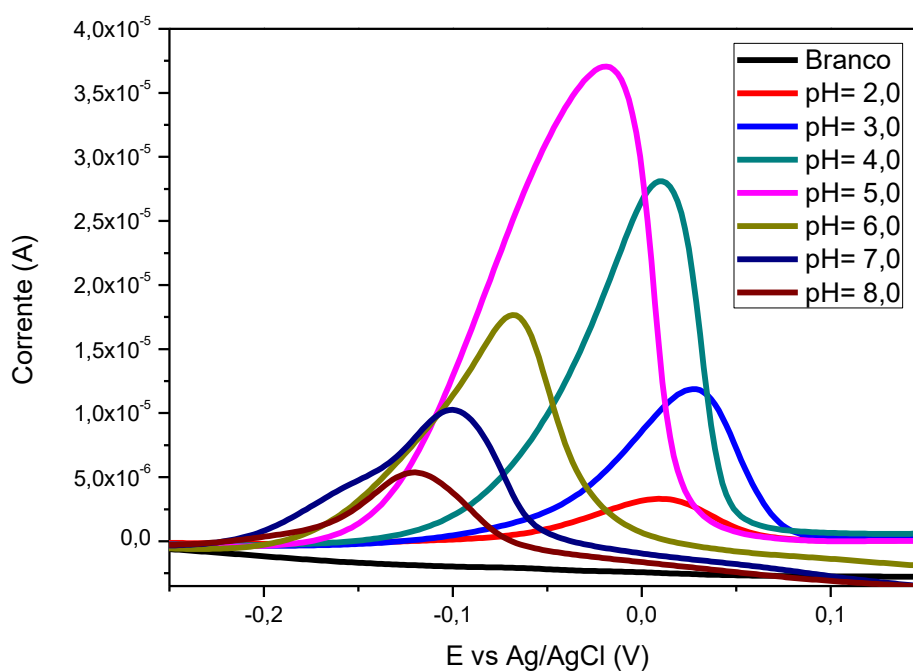


Figura 13: Voltamogramas de pulso diferencial da variação do pH empregando o EPCM-L. Condições: – 0,5 V para pré-concentração por 300 s em tampão BR pH= 2,0-8,0 e $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.

Assim, para que pudesse ser dada continuidade aos trabalhos o pH em que o eletrodo demonstrou maior sensibilidade na determinação de Cu^{2+} foi escolhido, sendo pH= 5,0 o ideal para tal.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

4.5.2. Influência do eletrólito

Um dos fatores que influenciam diretamente na detecção de espécies em procedimentos eletroanalíticos é o eletrólito. Portanto, foram obtidos voltamogramas em três diferentes eletrólitos, utilizando o pH previamente otimizado e o resultado pode ser observado na Figura 14.

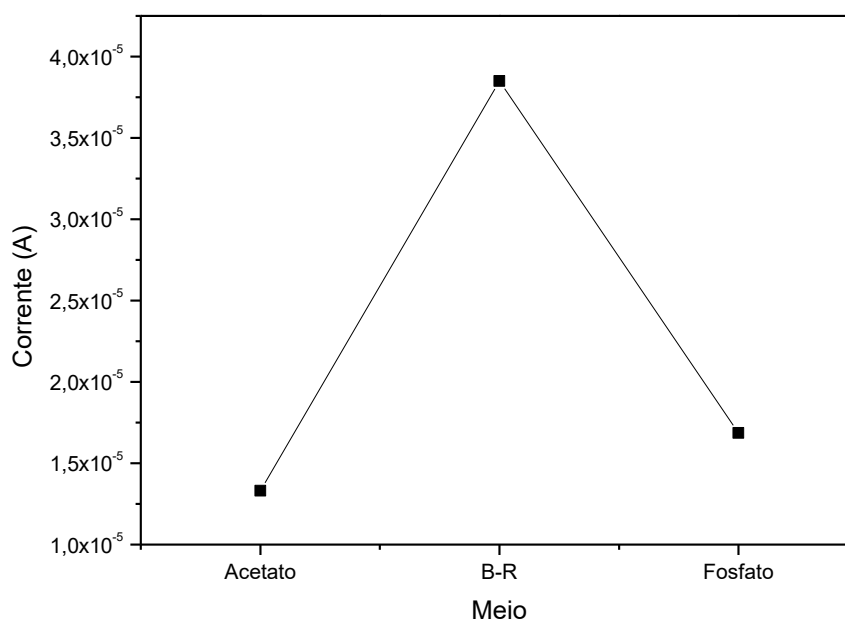


Figura 14. Variação da corrente de pico anódico em função do eletrólito: Tampão B-R, Acetato e Fosfato em pH = 5,0, para detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} , usando EPCM-L. Condições: $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 300 s.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Quando realizadas as análises utilizando três tampões diferentes fica evidente a variação da intensidade do pico anódico quando modificado o eletrólito. Apesar de deslocar o pico para um potencial mais positivo, o tampão B-R foi escolhido para dar continuidade aos trabalhos, pois, a sua utilização proporcionou uma variação positiva de 228,21 % na intensidade do sinal analítico em comparação ao tampão fosfato e de 289,47% em relação ao tampão acetato, como demonstrado na Figura 15.

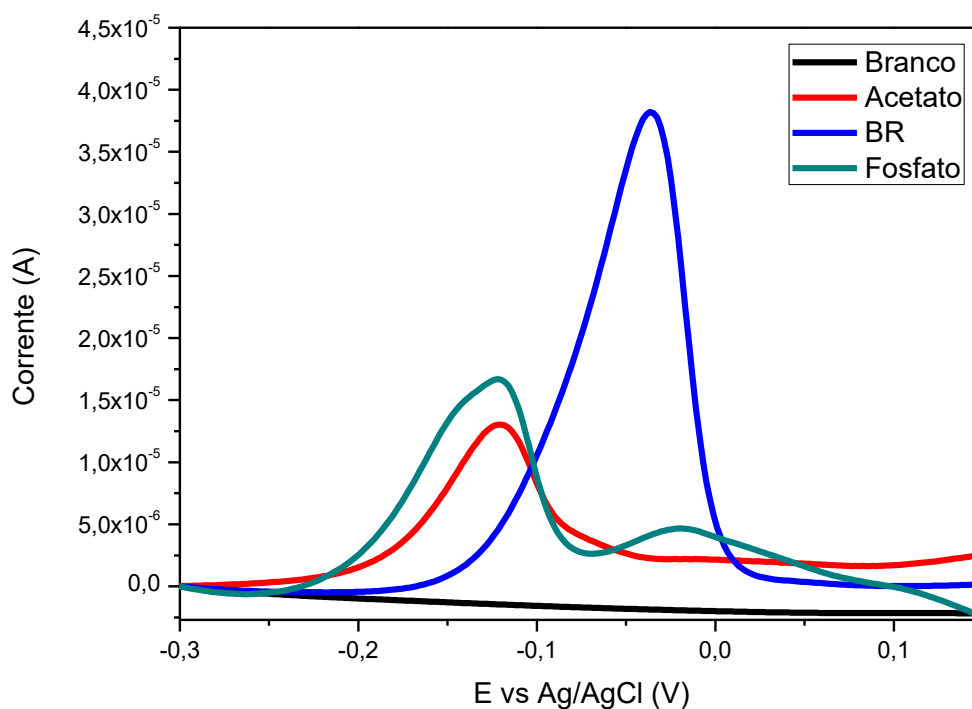


Figura 15. Voltamogramas de pulso diferencial na detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{+2} empregando o EPCM-L. Condições: $-0,5 \text{ V}$ para pré-concentração por 300 s em diferentes eletrólitos em $\text{pH} = 5,0$ e $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

4.5.3. Influência do teor de modificante

Um estudo sobre a influência do teor de modificante na pasta de carbono na detecção de íons Cu^{2+} foi realizado, mantendo fixa a proporção 7:3 (Sólido:Líquido) e variando a proporção do sólido entre grafite em pó e o modificante. Voltamogramas de pulso diferencial (Figura 16) foram obtidos com cada um dos eletrodos.

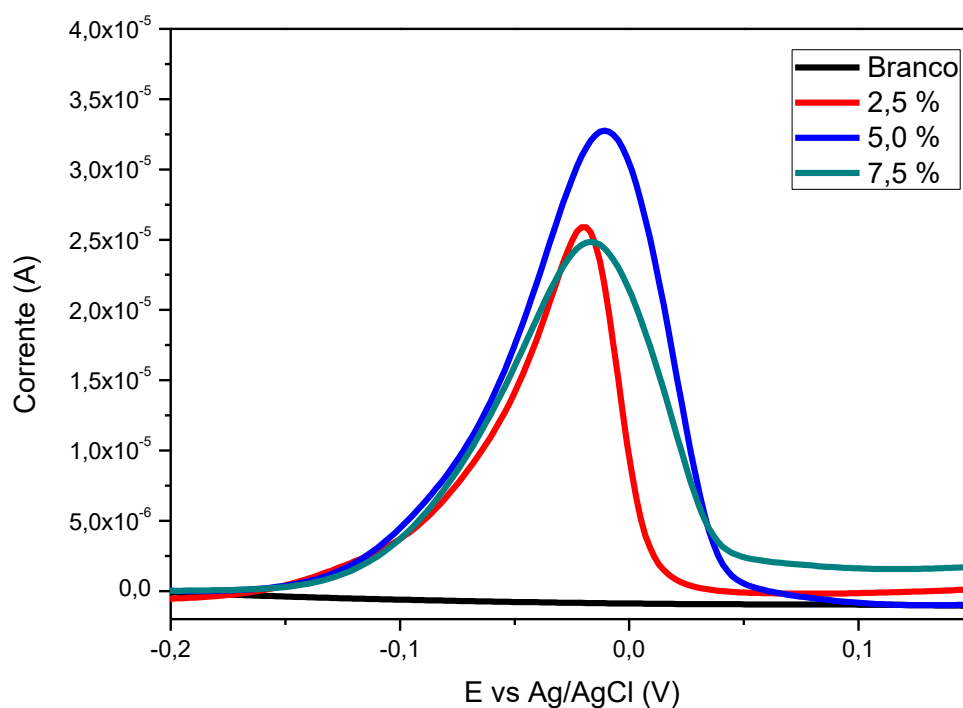


Figura 16. Voltamogramas de pulso diferencial da variação do teor de modificante no EPCM-L na detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{+2} . Condições: – 0,5 V para pré-concentração por 300 s em tampão BR pH= 5,0 e $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Quando variada a proporção de 2,5% para 5,0% de modificante na pasta de carbono, pôde ser observada uma melhora significativa na intensidade do do ligante e a saturação da pasta, que responde pico anódico, porém o mesmo não é observado quando a presença do modificante é de 7,5%, sendo o resultado inferior até mesmo ao de 2,5%, tal efeito é justificado pela baixa propriedade condutora do ligante reduzindo a intensidade do sinal do analito. Figura 17) [26].

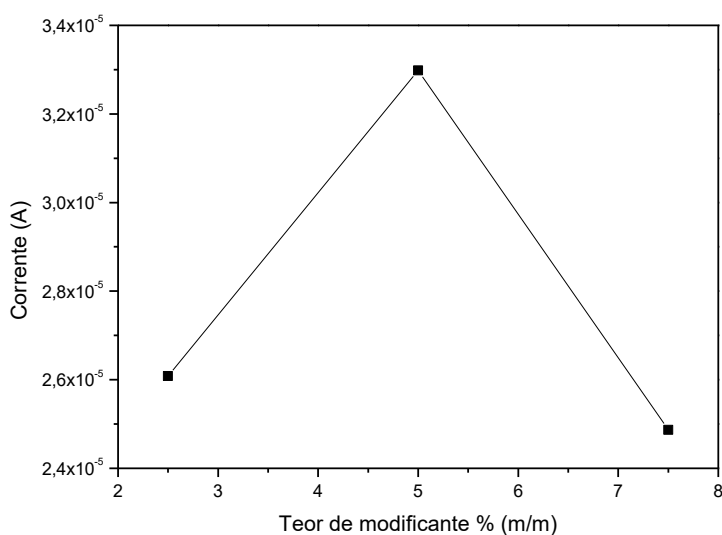


Figura 17. Variação da corrente de pico anódico em função do teor de modificante: Tampão B-R em pH = 5,0, para detecção de $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ Cu²⁺, usando EPCM-L. Condições: $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V durante 300 s.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

4.5.4. Influência do tempo de pré-concentração

A etapa de pré-concentração, é de suma importância quando se deseja aprimorar a resposta de um sensor eletroquímico na detecção de um analito, pois é o tempo no qual o analito será depositado na superfície do eletrodo. [27]

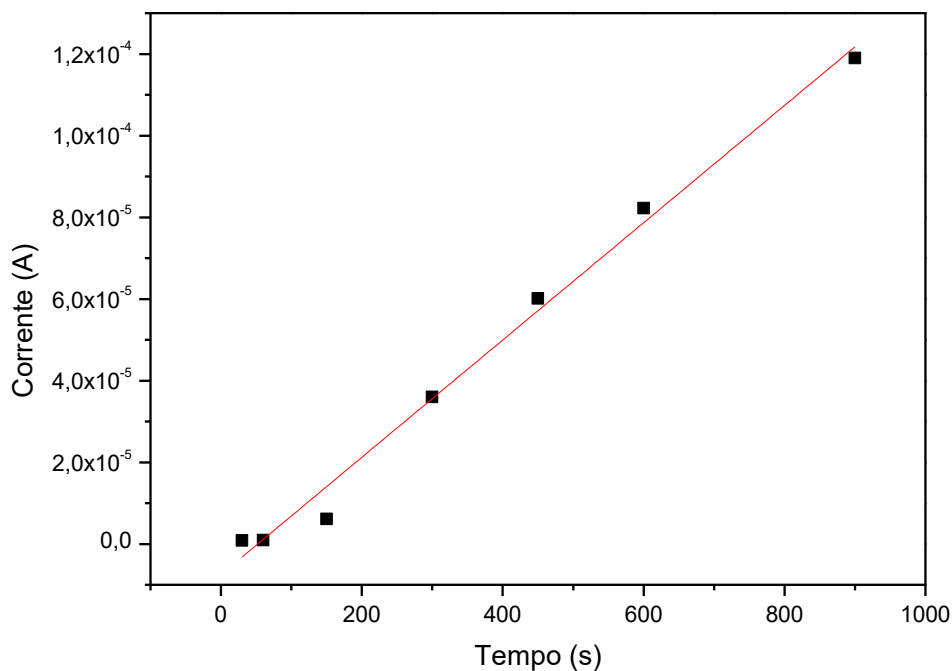


Figura 18. Variação da corrente de pico anódico em função do tempo: Tampão BR em pH= 5,0, para detecção de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, usando EPCM-L. Condições: $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, potencial de pré-concentração -0,5 V , entre 30 e 900 segundos.

Para tempos menores como 30, 60 e 150 segundos, a quantidade de íons Cu^{2+} acumulada na superfície do eletrodo foram bem inferiores se comparado aos valores de intensidade para tempos superiores como 600 e 900



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

segundos, o resultado demonstrado na Figura 18, expressa uma quase linearidade, sendo essa, descrita pela equação da reta $Y = -7,490 + 1,436 X$ e com coeficiente de ajuste linear igual a 0,989. Esse aumento na intensidade de corrente diretamente proporcional ao aumento no tempo de pré-concentração é justificado pelo aumento na quantidade de íons Cu^{2+} que é reduzida na superfície do eletrodo e o resultado pode ser observado na Figura 19.

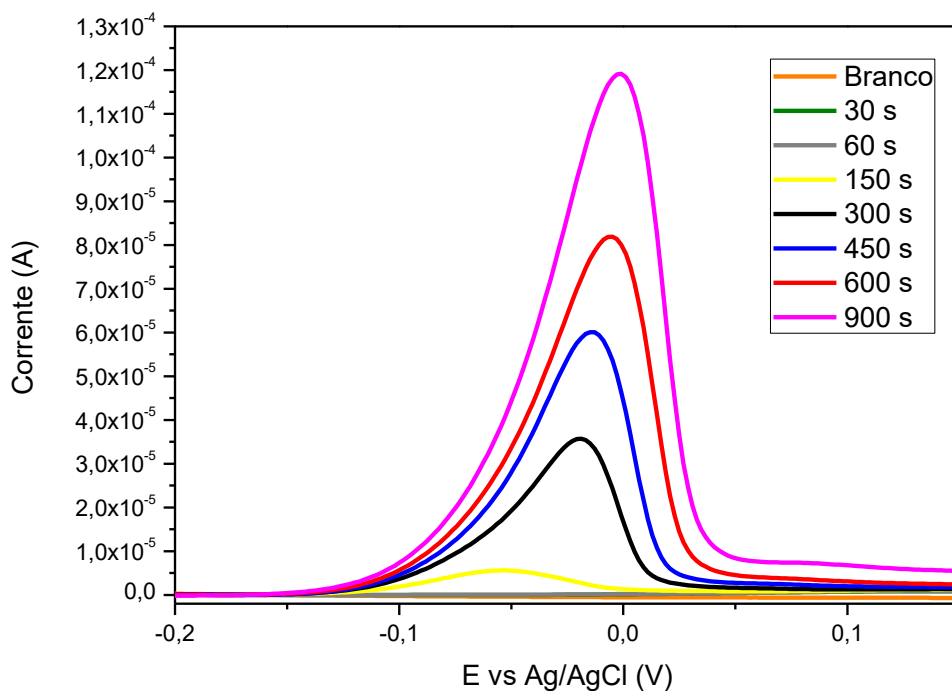


Figura 19. Voltamogramas de pulso diferencial da variação do tempo de pré-concentração, usando o EPCM-L na detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} . Condições: $-0,5 \text{ V}$ para pré-concentração em tampão BR $\text{pH} = 5,0$; $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, durante 30-900 s.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

4.5.5. Influência do potencial de pré-concentração

O sinal analítico obtido nos voltamogramas de redissolução anódica, não é resultado de uma redução espontânea dos íons de Cu^{2+} na superfície do eletrodo. Para que ela ocorra, um potencial suficientemente negativo é aplicado ao eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referencia e assim a espécie reduzida se deposita na superfície do eletrodo de trabalho. Dessa forma, na Figura 20, podem ser observados os dados obtidos com a variação de potencial entre $-0,2$ e $-0,7$ vs. Ag/AgCl (V). [11]

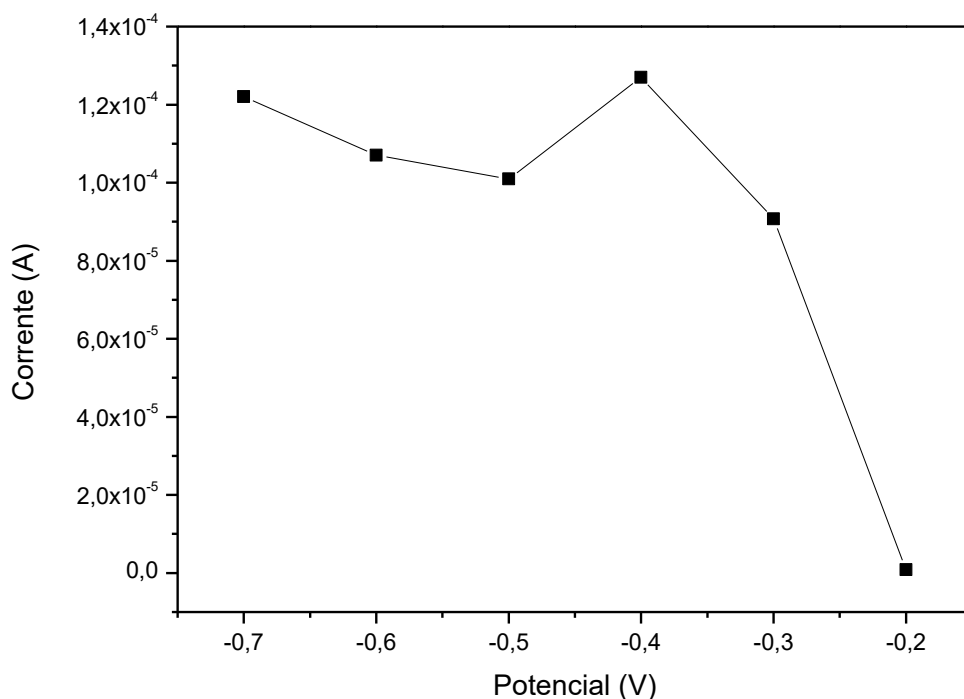


Figura 20. Variação da corrente de pico anódico em função do potencial de pré-concentração: Tampão BR em pH= 5,0, para detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ Cu^{2+} , usando EPCM-L. Condições: $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, potencial de pré-concentração variando de $-0,2$ a $-0,7 \text{ V}$, durante 900 s.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Para valores de potencial abaixo de $-0,4$ V são observados na Figura 21, o decréscimo do pico anódico, essa redução pode ser causada pela ocorrência de reações secundárias que podem por oclusão, reduzir a quantidade de íons de Cu^{2+} que pode ser depositada na superfície do eletrodo. [12]

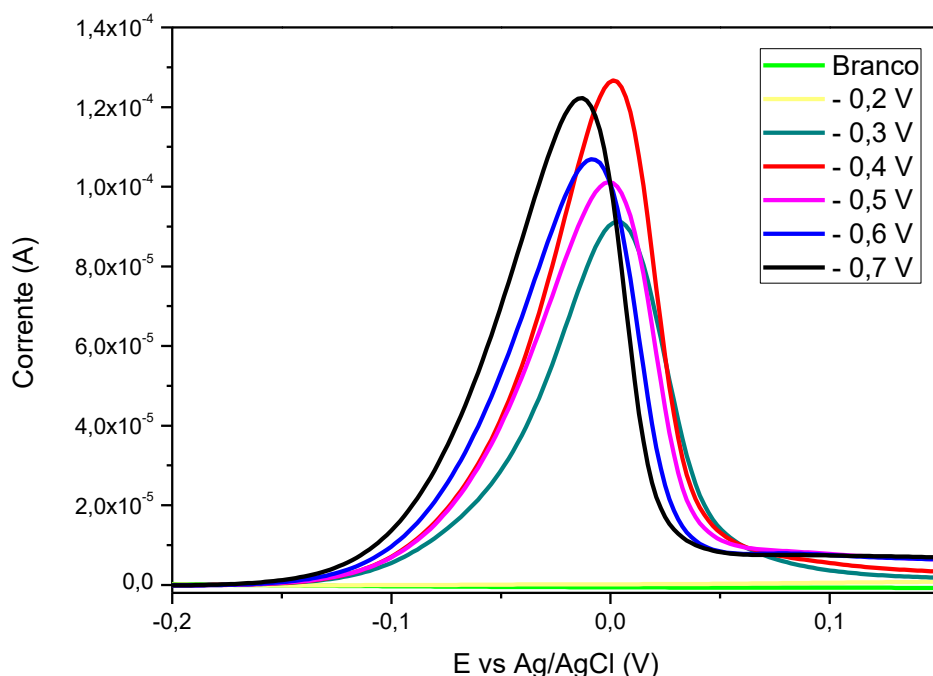


Figura 21. Voltamogramas de pulso diferencial da variação do potencial de pré-concentração, usando o EPCM-L na detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{2+} . Condições: Tampão BR pH= 5,0 e $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$, durante 900 s, variando o potencial entre -0,2 e -0,7 V.

4.5.6. Influência da velocidade de varredura

Um estudo da influência da velocidade de varredura na intensidade do pico anódico foi realizado (Figura 22). Na voltametria de pulso diferencial, tal



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

parâmetro está associado ao tempo entre os pulsos, e a sua variação pode acarretar em sinais analíticos de diferentes intensidades e resoluções (Figura 23).[28].

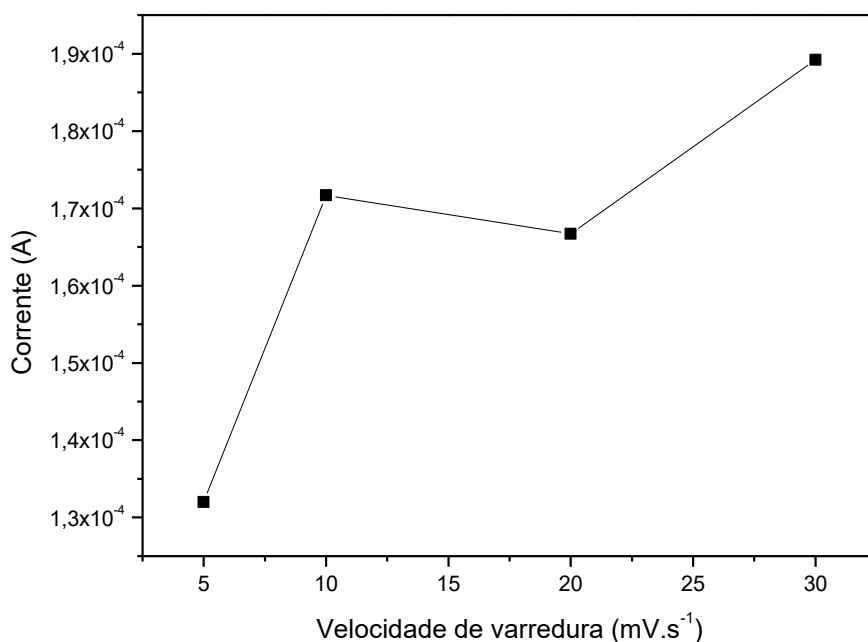


Figura 22. Variação da corrente de pico anódico em função da velocidade de varredura: Tampão BR em pH= 5,0, para detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$, usando EPCM-L. Condições: Potencial de pré-concentração -0,4 V , entre 30 e 900 segundos.

A análise da influência da velocidade de varredura no pico anódico referente ao analito mostra um sinal com maior intensidade de corrente quando utilizada velocidade de 30 mV.s^{-1} , porém na mesma velocidade, o sinal analítico perde um pouco da sua definição, tornando-se mais alargado, podendo dessa maneira encobrir outros sinais que eventualmente poderiam surgir devido a contaminantes. Assim, a velocidade de varredura escolhida



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

para dar continuidade aos trabalhos, foi de 10 mV.s^{-1} que apresenta um sinal analítico de boa resolução.

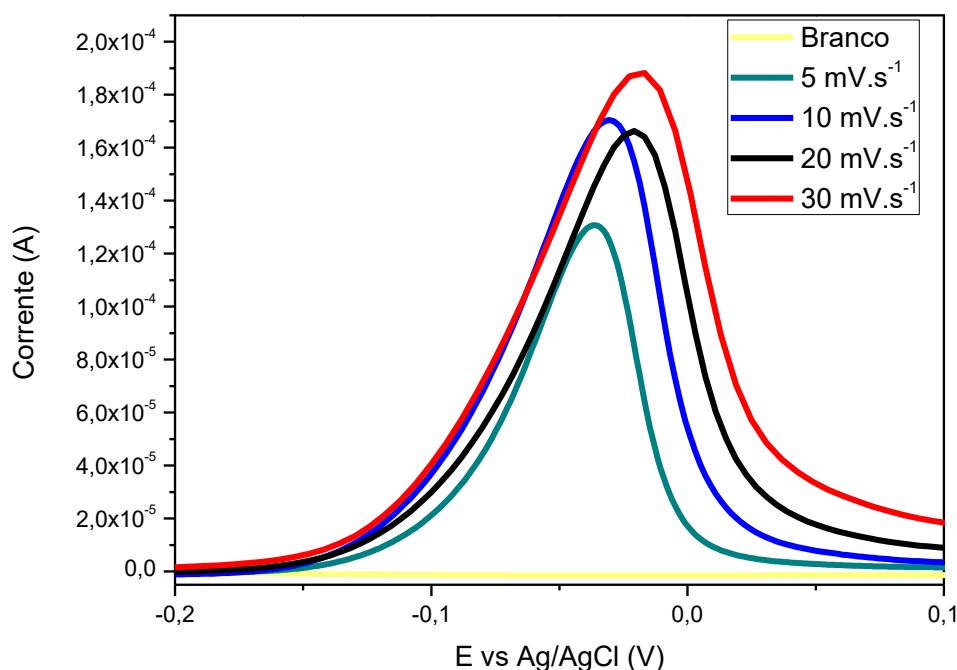


Figura 23. Voltamogramas de pulso diferencial da variação da velocidade de varredura, usando o EPCM-L na detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{+2} . Condições: Tampão BR pH= 5,0 durante 900 s, -0,4V.

4.5.7. Comparativo

Para fins de comparação, os resultados obtidos com o EPC e EPCM-L antes e depois da modificação foram analisados e os voltamogramas obtidos na Figura 24, mostram a importância da otimização dos parâmetros para a melhora da determinação do analito. Sendo EPC o eletrodo composto apenas de grafite em pó e óleo aglutinante e EPCM-L o eletrodo composto por grafite



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

em pó, 5% do ligante 1,3-bis (4-butil-1*H*-1,2,3-triazol-1-il)propan-2-ol e óleo aglutinante, o branco foi obtido a partir de um voltamograma de pulso diferencial realizado apenas na presença do eletrólito.

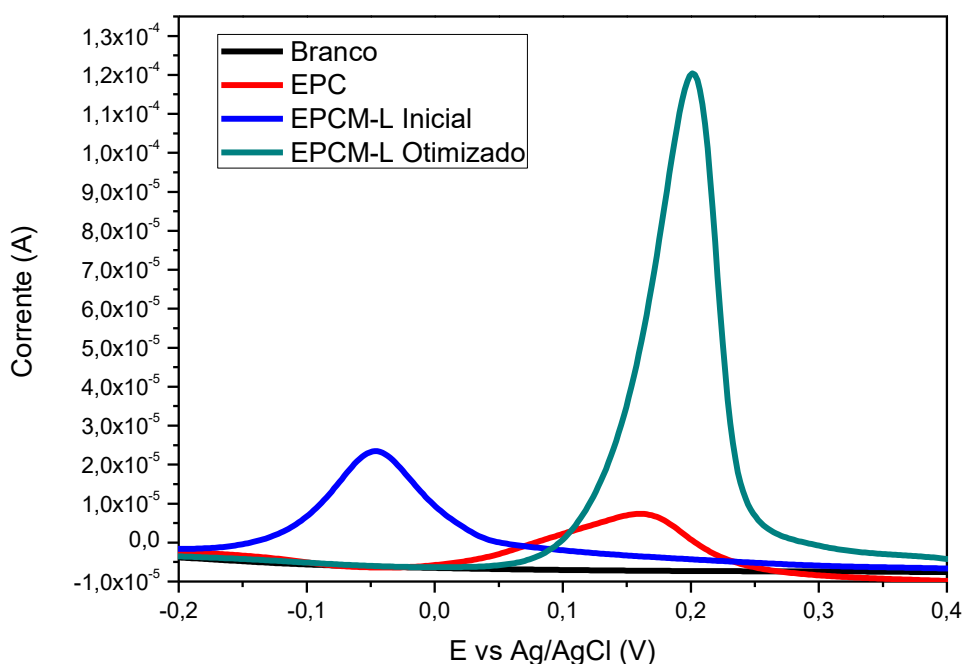


Figura 24. Voltamogramas de pulso diferencial usando o EPCM-L e EPC na detecção de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu^{+2} . Condições para EPCM-L Otimizado: Tampão BR pH= 5,0 com a velocidade de 10 mV.s^{-1} , durante 900 s, aplicando para pré-concentração – 0,4 V. Para EPC e EPCM-L Inicial: Tampão fosfato pH= 6,0 com a velocidade de 10 mV.s^{-1} , durante 300 s, aplicando para pré-concentração – 0,4 V.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

4.6. Teste de interferentes

Assim como uma boa resolução e intensidade, uma boa seletividade também se faz necessária para garantir a precisão e exatidão do método eletroanalítico. O teste de interferentes tem como esse o seu intuito e a partir dele é possível se determinar a influência no sistema causada por outras substâncias, evitando que o processo tenha resultados equivocados e garantindo a identificação e quantificação do analito trabalhado. [29]

Para o desenvolvimento desse estudo foram analisados como interferentes os íons metálicos Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , por serem íons mais suscetíveis a interferir no sinal analítico dos íons de Cu^{2+} , além de serem os metais traço geralmente encontrados em diversos meios.

As análises foram realizadas em diferentes etapas, na primeira etapa voltamogramas do eletrólito sem o analito foram obtidos, na segunda etapa voltamogramas utilizando uma concentração fixa de íons Cu^{2+} foram feitos e posteriormente voltamogramas variando a concentração do interferente nas proporções de 0,1:1 ; 1:1 ; e 10:1 (M^{2+} : Cu^{2+}) também foram obtidos.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

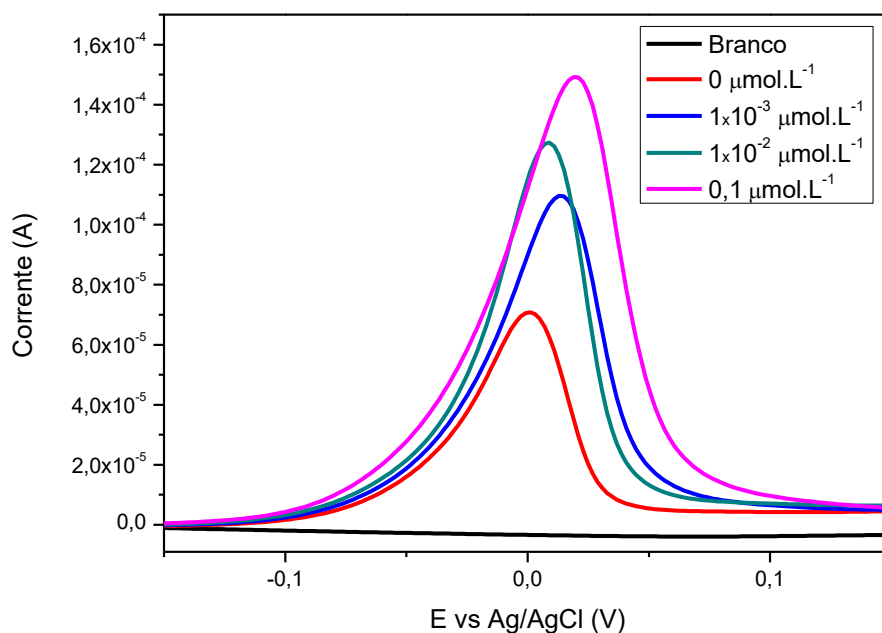


Figura 25. Voltamogramas de pulso diferencial da variação da concentração de íons de Cd^{2+} mantendo fixa a concentração de íons Cu^{2+} , usando o EPCM-L. Condições: – 0,4 V para pré-concentração em tampão BR pH= 5,0 com velocidade de 10 mV.s^{-1} , durante 900 s.

Os voltamogramas obtidos nas análises para os íons Cd^{2+} como interferente revelaram uma interferência positiva no sinal analítico do Cu^{2+} em todas as proporções avaliadas, tal efeito pode ser explicado pelo fato do potencial de oxidação do Cd^{2+} ser - 0,4 V, uma região próxima à do Cu^{2+} . Dessa forma sugere-se que há a sobreposição dos sinais, aumentando o pico anódico do Cu^{2+} . Sugerindo ainda, que o eletrodo de trabalho pode ser sensível para determinação de outros íons.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

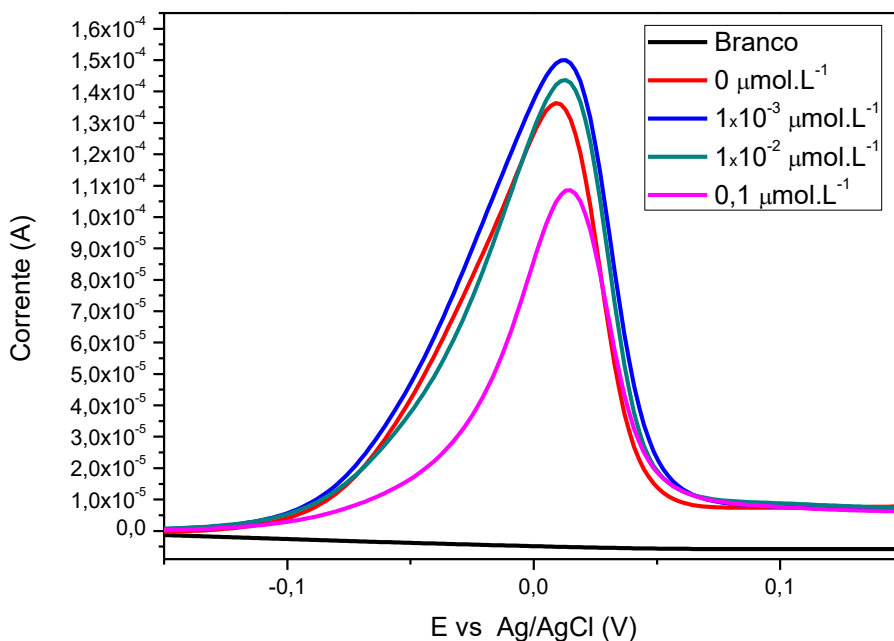


Figura 26. Voltamogramas de pulso diferencial da variação da concentração de íons de Fe^{2+} mantendo fixa a concentração de íons Cu^{2+} , usando o EPCM-L. Condições: – 0,4 V para pré-concentração em tampão BR pH= 5,0 com velocidade de 10 mV.s^{-1} , durante 900 s.

Quando analisados, os voltamogramas de pulso diferencial com os íons Fe^{2+} como interferente notou-se o aumento da corrente para as duas primeiras proporções e um decréscimo na última, os resultados sugerem a sobreposição de sinais nas proporções iniciais e uma possível saturação da superfície do eletrodo de trabalho pela presença de elevadas concentração de íons no terceiro caso. A sobreposição pode ocorrer, pois o potencial de oxidação do Fe^{2+} é próximo ao do Cu^{2+} (-0,44 V). Além disso, pelo conceito de Pearson os íons de ferro são classificados como ácidos intermediários e ao entrar em



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

contato com o modificante que é uma base intermediária, pode provocar uma interação positiva gerando aumento no sinal analítico.

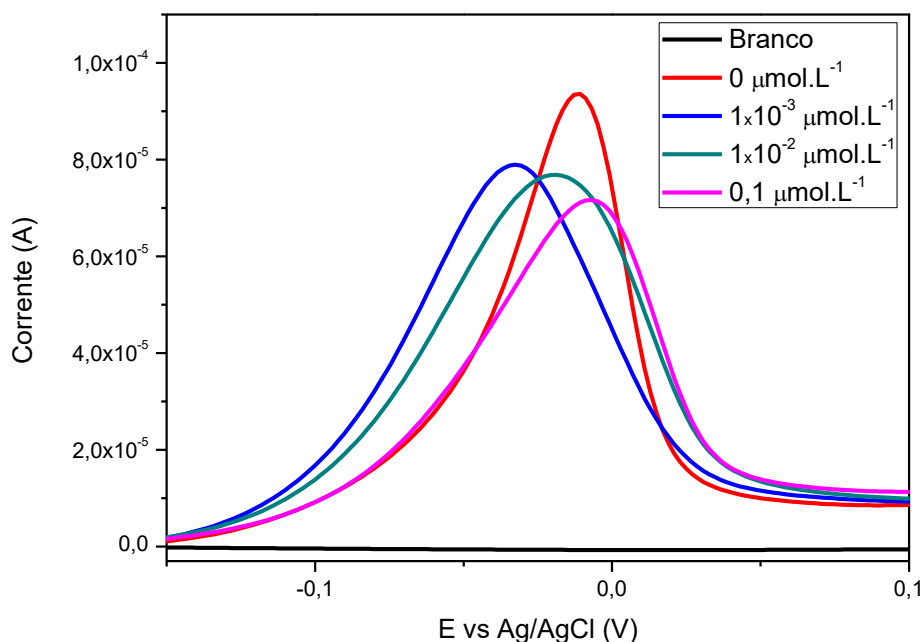


Figura 27. Voltamogramas de pulso diferencial da variação da concentração de íons de Mn^{2+} mantendo fixa a concentração de íons Cu^{2+} , usando o EPCM-L. Condições: – 0,4 V para pré-concentração em tampão BR pH= 5,0 com velocidade de 10 mV.s^{-1} , durante 900 s.

Para os resultados obtidos quando testada a interferência dos íons Mn^{2+} no sinal analítico do Cu^{2+} é possível notar suaves decréscimos da intensidade da corrente de pico anódico do Cu^{2+} em todas as proporções de interferente em que foram feitas análises. Essas respostas sinalizam, uma provável saturação da superfície do eletrodo pela presença dos íons Mn^{2+} que se posicionam de maneira que impedem a complexação/redução efetiva dos íons



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

de cobre no eletrodo de trabalho, que responde reduzindo a intensidade do pico.

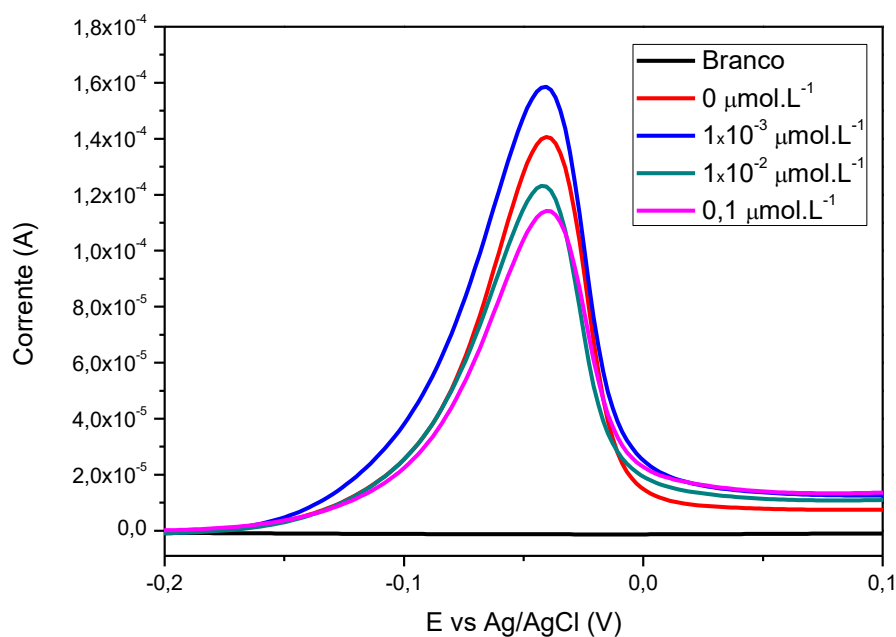


Figura 28. Voltamogramas de pulso diferencial da variação da concentração de íons de Pb^{2+} mantendo fixa a concentração de íons Cu^{2+} , usando o EPCM-L. Condições: – 0,4 V para pré-concentração em tampão BR pH= 5,0 com velocidade de 10 mV.s^{-1} , durante 900 s.

O estudo realizado com os íons de chumbo como interferente, revelou uma interferência positiva para a primeira proporção avaliada, tal resultado pode ser explicado pela sobreposição dos sinais dos analitos, pois a espécie Pb^{2+} possui potencial de oxidação – 0,13 V e comporta-se como ácido intermediário de Pearson favorecendo a sua deposição na superfície do eletrodo e aumentando o sinal dos íons de cobre. Porém, para as demais



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

concentrações, ocorre o decréscimo do sinal sugerindo a saturação da superfície do eletrodo.

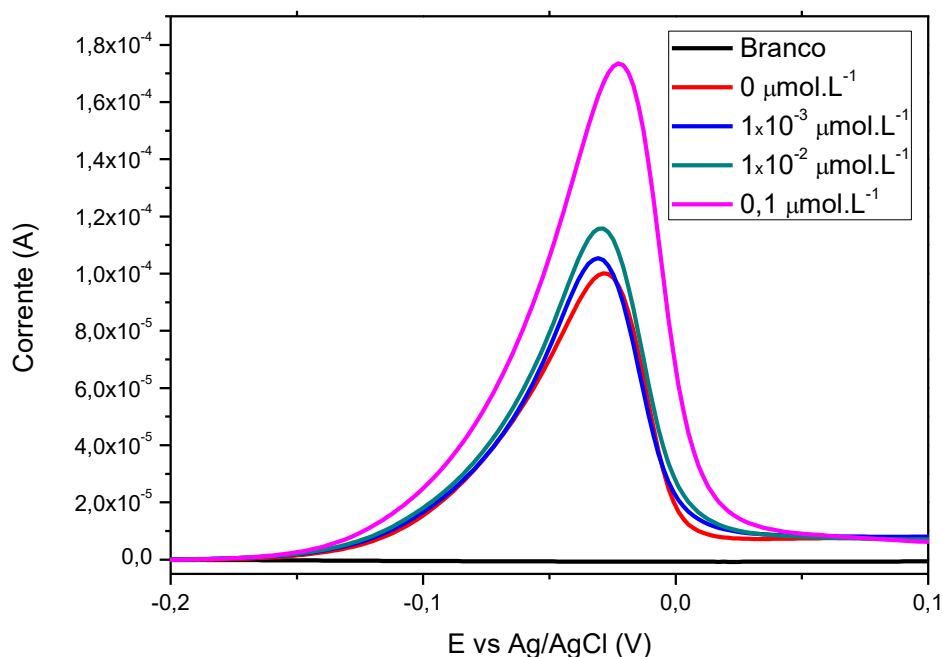


Figura 29. Voltamogramas de pulso diferencial da variação da concentração de íons de Zn^{2+} mantendo fixa a concentração de íons Cu^{2+} , usando o EPCM-L. Condições: – 0,4 V para pré-concentração em tampão BR pH= 5,0 com velocidade de 10 mV.s^{-1} , durante 900 s.

Nos testes realizados para interferência dos íons zinco, os voltamogramas obtidos relatam acréscimo nas intensidades dos picos anódicos em todas as proporções em que o Zn^{2+} foi adicionado. Essa ocorrência deve-se provavelmente pela boa interação do eletrodo de trabalho com o interferente, que assim como o Cu^{2+} é um ácido intermediário de Pearson.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Tabela 3: Variação da corrente de pico anódico mantendo fixa a concentração de íons Cu^{2+} e variando as concentrações dos analitos de acordo com as dadas proporções.

Variação da Corrente de Pico Anódico (%)					
$\text{M}^{2+} : \text{Cu}^{2+}$ (mol.L ⁻¹)	Cd^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
0:1	0	0	0	0	0
0,1:1	+ 52,33	+ 10,02	- 15,19	+ 12,90	+ 04,42
1:1	+ 78,00	+ 05,25	- 17,81	- 12,36	+ 14,75
10:1	+ 109,01	- 20,04	- 23,48	- 18,81	+ 71,54

4.7. Curva Analítica

Os métodos quantitativos eletroanalíticos devem apresentar relação linear proporcional entre a corrente do pico anódico e a concentração da espécie eletroativa. [29]. Para a realização desse estudo, foram obtidos em triplicata voltamogramas de pulso diferencial variando a concentração dos íons de cobre entre $2,0 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹ e $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹ (Figura 30) onde pôde ser observada a variação na intensidade entre os sinais.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

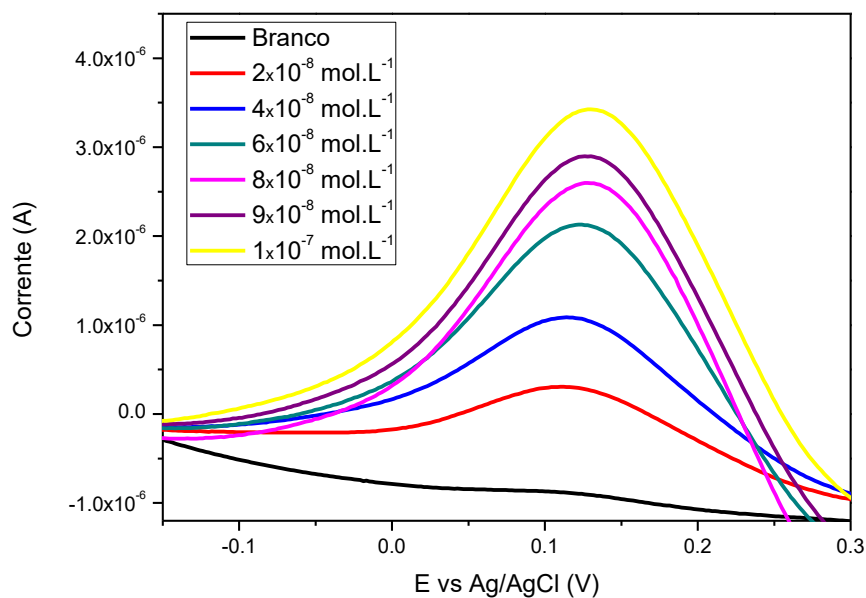


Figura 30. Voltamogramas de pulso diferencial da variação da concentração de Cu^{2+} , usando o EPCM-L. Condições: $-0,4 \text{ V}$ para pré-concentração em tampão BR $\text{pH} = 5,0$ com a velocidade de 10 mV.s^{-1} , durante 900 s .

A curva analítica apresenta linearidade na resposta do sinal analítico em função da variação da concentração com equação da reta $Y = -4,55951 \cdot 10^{-7} + 38,65 \cdot x$ e um coeficiente de correlação igual à $0,997$, valor esse superior ao estipulado pela ANVISA para $n \geq 5$.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

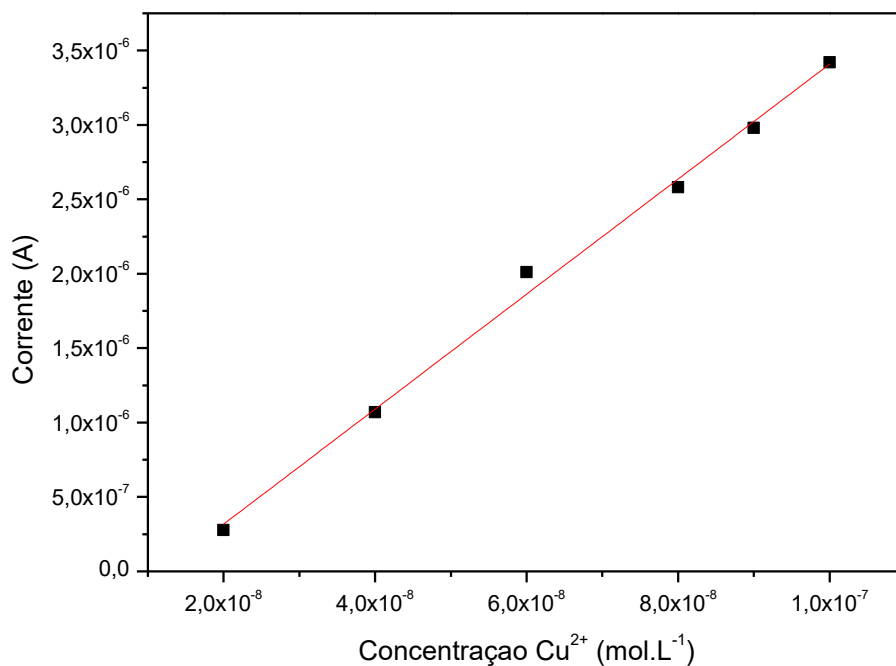


Figura 31. Curva analítica obtida a partir das correntes de picos anódicos em função da variação de concentrações de Cu²⁺, usando EPCM-L. Condições: – 0,4 V para pré-concentração em tampão BR pH= 5,0 com a velocidade de 10 mV.s⁻¹, durante 900 s.

4.8. Amostra real

Para comprovar a eficácia do método na determinação de íons Cu²⁺ em hortaliças cultivadas com a utilização da calda bordalesa, foram obtidos voltamogramas de pulso diferencial, primeiramente utilizando apenas tampão e posteriormente na presença da amostra na proporção 9,5:0,5 (Tampão: Amostra). O resultado observado na Figura 32 demonstra a presença de Cu²⁺ mostrando que o método analítico foi bem sucedido na determinação da espécie eletroativa.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

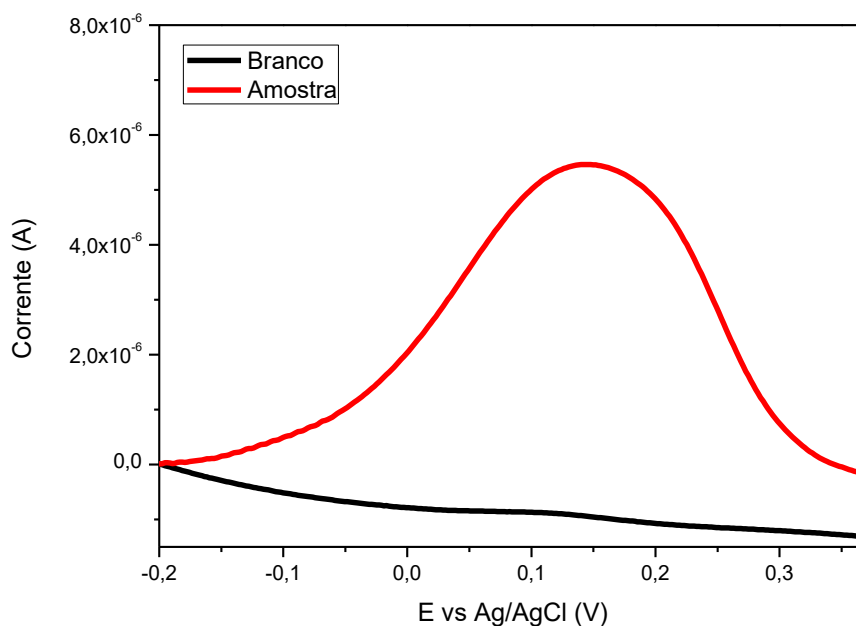


Figura 32. Voltamogramas obtidos para 100% de tampão B-R no Branco e 95% de tampão B-R para 5% da Amostra Real em Amostra, usando EPCM-L. Condições: – 0,4 V para pré-concentração com a velocidade de 10 mV.s⁻¹, durante 900 s.

5. Conclusões

Conclui-se, que o eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM-L) desenvolvido foi eficaz na determinação de íons Cu²⁺, podendo ser aplicado para essa finalidade também em amostras reais. O eletrodo também demonstrou sensibilidade para sinais de outros analitos, que podem ser objeto de estudo posterior.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

6. Perspectivas

- Desenvolver novos métodos de modificação com o objetivo de obter um EPCM-L ainda mais sensível.
- Utilizar o EPCM-L na determinação de outras espécies químicas.

7. Referências bibliográficas

- [1] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Principios de Análisis Instrumental*. Quinta edición. 2001.
- [2] SOUZA, M. F. B; *Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma breve abordagem*. Química Nova. Brasil. V.20. p.191-195. 1997.
- [3] WANG, Y.; WU, Y.; XIE, J.; HU, X. *Metal-organic framework modified carbon paste electrode for lead sensor*, Sensors Actuators, B Chem. V. 177, p. 1161–1166; 2013.
- [4] MEDRANO, G.M.; H. C. Rosu, L. A. Torres González. *Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono*. Acta Universitaria. V.22. p. 20-23; 2012.
- [5] S. WU ; Q. HE , C. TAN ; Y. WANG ; H. ZHANG. *Graphene-Based Electrochemical Sensors*. V. 8.p.1160–1172. 2013.
- [6] Y. SHAO; J. WANG; H. WU; J. LIU; LLHAN A. AKSAY; Y. LIN. *Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review*. Electroanalysis. V.10. p. 1027 – 1036. 2010.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

[7] ANDRADE, P. C. S. *Síntese in situ de nanocristais semicondutores de ZnCdTe em matriz de grafeno para detecção eletroquímica de pesticidas*. Dissertação. UFS, Sergipe, SE, Brasil, 2017.

[8] ATKINS, P. W; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

[9] PEARSON, G. *Hard and Soft Acids and Bases*, Journal of the American Chemical Society. V.22, p.3533–3539; 1963.

[10]. FARIAS, R. F. *Química de Coordenação: fundamentos e atualidades*. Campinas: Editora Átomo, p. 86, 2009

[11] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis, Sixth Edition*. 1998.

[12] LIMA, J. B. S. *Sínteses e caracterizações de sílicas mesoporosas funcionalizadas para detecção eletroquímica de Cu^{2+} em cachaça*. Dissertação. UFS, Sergipe, SE, Brasil, 2017.

[13] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. *Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos*. Revista Virtual de Química. Brasil. V. 5. p. 516-537, 2013.

[14] SCHWENGBER, JE; SCHEDECK, G; M. de M. “ *Preparo e utilização de caldas nutricionais e protetoras de plantas*”. Pelotas, Embrapa Clima Temperado, 2007, disponível gratuitamente em < <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/745636>. > Acesso em: 30 Mai. 2018.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

- [15] Perímetro Irrigado Piauí. Disponível em <
http://cohidro.se.gov.br/?page_id=21>. Acesso em: 30 Mai. 2018.
- [16] Receita da Calda Bordalesa no Perímetro Piauí. Disponível em <
<http://cohidro.se.gov.br/?p=9760>>. Acesso em: 30 Mai. 2018.
- [17] Conselho do Mercado Comum. MERCOSUL/GMC/RES. Nº 102/94. 1995. 1-3.
- [18] MALAVOLTA, M.; MORAES, M. F.; MALAVOLTA, E. *Estudo Comparativo da Produção e Composição Mineral da Alface Cultivada em Cinco Diferentes Sistemas*. In: 43º CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 2003, Recife-PE.
- [19] MATOS, C. R. *Síntese e aplicação de nanocristais de semicondutores inorgânicos ternários*. Tese de Doutorado. UFS, Sergipe, SE, Brasil, 2016.
- [20] HUMMERS, J., WILLIAM, S., OFFEMAN, R. E., "Preparation of Graphitic Oxide," J. Am. Chem. Soc, v. 80, p. 1339, 1958.
- [21] MARKAD, G. B., BATTU, S., KAPOOR, S., HARAM, S. K., "Interaction between Quantum Dots of CdTe and Reduced Graphene Oxide: Investigation through Cyclic Voltammetry and Spectroscopy," J. Phys. Chem. C, v. 117, p. 20944–20950, 2013.
- [22] SANTOS, M. R. *Estudo Eletroquímico da Minociclina e sua determinação em leite materno e em formulação farmacêutica por voltametria de pulso diferencial*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe. São cristóvão - SE, 2012.
- [23] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; DE ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. *Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos*, Revista Virtual de Química. 2013, 5, 4, 516–537.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

- [24] BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. *Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120, Eclet. Quim.* 2006, 31, 2, 45–52.
- [25] COUTINHO, C. F. B.; COUTINHO, L. F. M.; MAZO, L. H. *Estudo do comportamento eletroquímico de substâncias complexantes utilizando eletrodo de cobre, Quim. Nova.* 2009, 32, 1, 228–233.
- [26] ETIENNE, M.; BESSIERE, J.; WALCARIUS, A. *Voltammetric detection of copper (II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica, Synthesis (Stuttg).* 2001, 76, 531–538
- [27] HERZOG, G.; BENI, V. Stripping voltammetry at micro-interface arrays: A review, *Anal. Chim. Acta.* 2013, 769, 10–21.
- [28] NEVES, N. C. V. *Aplicação da técnica eletroanalítica de pulso diferencial usando o eletrodo de carbono vítreo modificado com cisteína para monitorar a degradação eletroquímica de ácido oxálico.* Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN. 2013.
- [29] INMETRO. Orientação sobre validação de métodos- DOQ-CGCRE-008. 2010, 1- 20.

8. Outras atividades

- Participação, com 100% de frequência, em Atividade de Extensão IV SEMAC - MINICURSOS PIBIC 2017 - REDAÇÃO CIENTÍFICA E PLÁGIO ACADÊMICO, com carga horária de 8 horas, coordenada pela Professora



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

RAQUEL SIMÕES MENDES NETTO, promovida pela COORDENAÇÃO DE PESQUISA.

- Participação, com frequência 100%, em Atividade de Extensão IV SEMAC- I FÓRUM DE MONITORIA DA UFS, com carga horária de 4 horas, coordenada pela Servidora FABIANE LIMA SANTOS, promovida pelo DEPARTAMENTO DE LICENCIATURAS E BACHARELADOS.
- Exercício de atividades de monitoria para o Departamento de Química da Universidade Federal de Sergipe, cumprindo carga horária de 12 horas semanais, com 100% de frequência, sob supervisão do Professor Doutor Adriano Bof de Oliveira.
- Participação, com frequência 100%, no curso Produção Oral: interações acadêmicas , nível B2, com carga horária de 16 horas, oferecido pelo Núcleo de Línguas da UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE no âmbito do Programa Idiomas sem Fronteiras.
- Participação, com frequência 100%, em da Atividade de Extensão IV ESCOLA DE QUÍMICA - PPGQ-UFS, com carga horária de 62 horas, coordenada pela Professora LUCIANE PIMENTA CRUZ ROMAO, promovida pelo DEPARTAMENTO DE QUÍMICA.
- Apresentação de trabalho intitulado, Síntese de nanocompósitos a base de ZnCdTe e Grafeno para detecção eletroquímica de Car bendazim em suco de laranja. Em Atividade de Extensão IV ESCOLA DE QUÍMICA - PPGQ-UFS